



F-001

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 199 20 161 A 1

⑤ Int. Cl.⁷:
G 03 F 7/00
B 01 J 19/00
B 29 C 63/02

②① Aktenzeichen: 199 20 161.7
②② Anmeldetag: 28. 4. 1999
④③ Offenlegungstag: 25. 5. 2000

DE 199 20 161 A 1

⑥⑥ Innere Priorität:

198 52 523.0 06. 11. 1998

⑦① Anmelder:

Atotech Deutschland GmbH, 10553 Berlin, DE

⑦④ Vertreter:

Patentanwälte Effert, Bressel und Kollegen, 12489 Berlin

⑦② Erfinder:

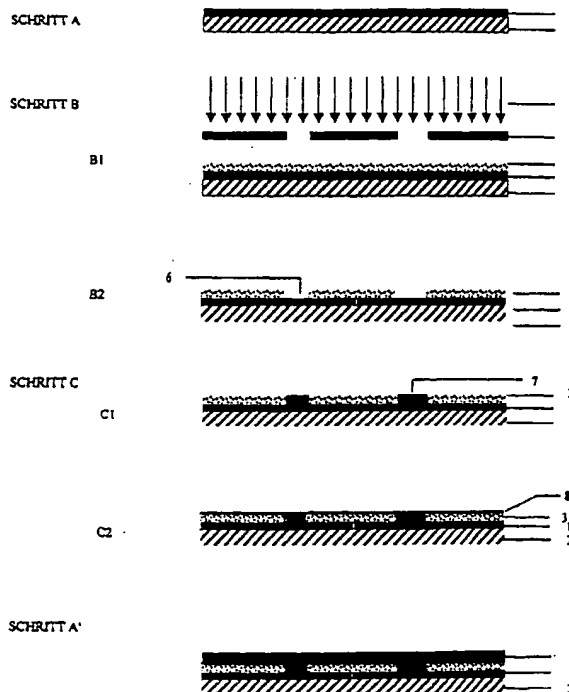
Thies, Andreas, Dr., 14167 Berlin, DE; Krämer,
Konrad, Dr., 14167 Berlin, DE; Meyer, Heinrich,
Dr.Dr., 14109 Berlin, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zum Herstellen von Mikrobauteilen mit Strömungskanälen

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Mikrobauteilen mit Strömungskanälen in mindestens einer Ebene, insbesondere von chemischen Mikroreaktoren, Wärmeaustauschern, Mischern und Verdampfern, mit den Verfahrensschritten: A) Herstellen einer ersten Metallschicht oder einer Metallfolie 1; B) Überziehen mindestens einer Oberfläche der ersten Metallschicht oder Metallfolie 1 mit einer strukturierten Resistschicht 3, wobei die erste Metallschicht oder Metallfolie 1 an allen Stellen 6, die den zu bildenden Kanälen nicht entsprechen, freiliegt; C) Abscheiden einer zweiten Metallschicht 7 an den freiliegenden Stellen 6 der ersten Metallschicht oder Metallfolie 1; wobei die Verfahrensfolge A bis C zum Bilden der mehreren Ebenen mehrmals nacheinander durchgeführt wird und/oder sich an die Verfahrensfolge A bis C der Verfahrensschritt A zum Bilden eines Abschlußsegments für die Strömungskanäle anschließt; und D) Entfernen der Resistschicht 3 nach dem Bilden der Ebenen. Als Resistschicht 3 kann eine Siebdrucklackschicht, eine photoempfindliche Schicht oder eine perforierte Folie eingesetzt werden.



DE 199 20 161 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Mikrobauteilen mit Strömungskanälen in mindestens einer Ebene, insbesondere chemische Mikroreaktoren, die in der chemischen Industrie unter anderem für Synthesereaktionen und auf anderen Gebieten, beispielsweise als Wasserstoffquellen zur Energieumwandlung (Brennstoffzellen), eingesetzt werden können, sowie von Wärmeaustauschern, Mischern und Verdampfern.

In der Literatur wird seit einigen Jahren über chemische Mikroreaktoren berichtet, die gegenüber den herkömmlichen Produktionsanlagen zur Herstellung chemischer Verbindungen Vorteile aufweisen. Hierbei handelt es sich um eine Anordnung von Reaktionszellen, deren Abmessungen von wenigen Mikrometern bis zu einigen Millimetern betragen und somit sehr viel kleiner sind als die herkömmlicher Reaktoren. Diese Reaktionszellen sind so gestaltet, daß in ihnen physikalische, chemische oder elektrochemische Reaktionen ablaufen können. Im Gegensatz zu einem herkömmlichen porösen System (heterogene Katalyse) sind die Abmessungen dieser Zellen durch die Konstruktion definiert, also planmäßig mit einem technischen Verfahren herstellbar. Auch die Anordnung einzelner Reaktionszellen im Ensemble des Reaktors ist geordnet, insbesondere periodisch in einer, zwei oder drei Dimensionen. Zu den chemischen Mikroreaktoren werden im erweiterten Sinne auch die notwendigen Zu- und Ableitungsstrukturen für die Fluide (Flüssigkeiten, Gase) sowie Sensoren und Aktoren gerechnet, beispielsweise Ventile, die den Stoffstrom durch die einzelnen Zellen kontrollieren, und Heizelemente.

Die Verwendung von chemischen Mikroreaktoren als Wasserstoffquellen für Brennstoffzellen zur Energieumwandlung ist beispielsweise von R. Peters et al. in "Scouting Study about the Use of Microreactors for Gas Supply in a PEM-Fuel Cell System for Traction", Proc. of the 1st Int. Conf. on Microreaction Technology, Frankfurt, 1997 beschrieben worden.

Dieses Konzept für chemische Mikroreaktoren wurde auch auf Wärmeaustauscher angewendet. In diesem Fall sind in dem Wärmeaustauscher mindestens zwei voneinander getrennte Fluidkanäle vorhanden, die zur Übertragung von Wärme von Fluid in dem einen Kanal zu Fluid im anderen Kanal dienen.

Zur Herstellung chemischer Mikroreaktoren bzw. von Wärmeaustauschern gibt es eine Reihe von Vorschlägen: Beispielsweise kann ein chemischer Mikroreaktor durch Stapeln von mehreren Kupferfolien hergestellt werden, in die zur Bildung von Strömungskanälen mittels eines Diamantwerkzeuges Rillen eingeritzt werden. Ein derartiges Herstellungsverfahren wird von D. Hönicke und G. Wiesmeier in "Heterogeneous Catalyzed Reactions in a Microreactor" in DECHEMA Monographs, Volume 132, Papers of the Workshop on Microsystem Technology, Mainz, 20 bis 21. Februar 1995, Seiten 93 bis 107 beschrieben. Für die Herstellung von Acrolein aus Propen wurden die Innenwände der Reaktionskanäle teilweise zu Kupfer(I)-oxid oxidiert.

Mit dem LIGA-Verfahren (Lithographie Galvano-Formung, Abformung) wird eine Kunststoffschicht, meistens Polymethylmethacrylat (PMMA), mittels Synchrotronstrahlung belichtet und anschließend entwickelt. Die erzeugte Struktur wird mit einem elektrolytischen Verfahren mit Metall ausgefüllt. Die Metallstruktur kann dann in weiteren Verfahrensschritten mittels einer Kunststoffabformung (Kunststoffspritzverfahren) vervielfältigt werden. Dieses Verfahren wurde von W. Ehrfeld und H. Lehr in Radiat. Phys. Chem., Band 45, Seiten 349 bis 365 beschrieben.

Eine mit dem LIGA-Verfahren verwandte Technik, die

ohne die sehr aufwendige Synchrotronstrahlung auskommt, ist das sogenannte Laser-LIGA-Verfahren.

Hierbei wird die Kunststoffschicht aus PMMA mit einem leistungsfähigen UV-Laser strukturiert und anschließend wie im LIGA-Verfahren galvanisch abgeformt (W. Ehrfeld et al., "Potentials and Realization of Microreactors" in DECHEMA Monographs, Volume 132, Seiten 1 bis 29).

Auch die Methoden, die in der Halbleiterindustrie zur Strukturierung von Siliziumoberflächen entwickelt worden sind, wurden ebenfalls zur Herstellung von Mikroreaktoren übernommen. Beispielsweise wurde von J.J. Lerou et al. in "Microfabricated Minichemical Systems: Technical Feasibility", DECHEMA Monographs, Volume 132, Seiten 51 bis 69 ein Verfahren beschrieben, bei dem drei geätzte Silizium-Wafer und zwei End-Wafer an den Außenseiten miteinander verbunden wurden. Ferner wurde ein mit polykristallinen Silberpartikeln gefüllter Wärmeaustauscher, der ebenfalls als Mikroreaktor ausgebildet war, verwendet.

In EP 0 212 878 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Wärmeaustauschers beschrieben, bei dem die Strömungskanäle des Wärmemediums in Stahlplatten durch chemisches Ätzen gebildet werden. Die Stahlplatten werden anschließend durch Diffusionsbonden miteinander verschweißt.

In WO-A-9215408 ist ein Verfahren zur Herstellung von Mikrosieben beschrieben, bei dem in einen mit einer ätzfesten Schicht überzogenen flächigen Träger Löcher und andere Vertiefungen mit einem bestimmten Muster durch Plasmatechnik geätzt werden. Mehrere dieser gelochten Träger werden anschließend miteinander verbunden.

In DE 197 08 472 A1 ist ein Herstellungsverfahren für chemische Mikroreaktoren beschrieben, bei dem Fluidkanäle in einzelnen Ebenen gebildet werden, indem mit Metalloberflächen versehene Substrate mittels photolithographischer Techniken oder Siebdruckverfahren strukturiert und die erhaltenen Kanalstrukturen durch Metallabtrags- oder -auftragsverfahren gebildet werden. Die einzeln hergestellten Ebenen werden anschließend zu einem Stapel zusammengefaßt und fest miteinander verbunden. Beispielsweise können die Kanäle durch partielles Wegätzen der Metallschicht auf dem Substrat erzeugt werden.

Die bisher bekannten Methoden zur Herstellung der chemischen Mikroreaktoren und Wärmeaustauscher weisen vielfältige Nachteile auf. Beispielsweise sind komplizierte und/oder teure Techniken zur Herstellung der Kanäle erforderlich. In einigen Fällen ist die Herstellung der Reaktoren ausschließlich auf Silizium als Material beschränkt.

Nachteilig ist insbesondere auch, daß für spezifische Anwendungen in der chemischen Reaktionstechnik bestimmte empfindliche funktionelle Oberflächenschichten beim Zusammenfügen der einzelnen Ebenen zerstört oder zumindest beschädigt werden können, vor allem wenn eine hohe Temperatur beim Fügeprozeß angewendet wird. Als mögliche Abhilfe wurde auch vorgeschlagen, die einzelnen Schichten durch Kleben miteinander zu verbinden. Diese Technik hat jedoch Grenzen und Risiken, die darin bestehen, daß der Kleber in die feinen Kanäle gelangt und diese verstopft und/oder daß die Klebeverbindung unter den Betriebsbedingungen nicht fest genug ist, um dem im allgemeinen hohen Druck, der beim Hindurchleiten der Fluide durch den Reaktor oder Wärmeaustauscher auftritt, standzuhalten. Außerdem sind Kleber wegen deren im allgemeinen geringer Wärme- und Chemikalienbeständigkeit zur Herstellung der Mikroreaktoren nur in Sonderfällen geeignet.

In der chemischen Reaktionstechnik dienen die funktionellen Oberflächenschichten beispielsweise zur Katalyse chemischer Reaktionen. Eine nachträgliche Beschichtung der Strömungskanäle in den Ebenen ist häufig jedoch nicht

möglich, da die funktionellen Schichten in diesem Falle wegen der elektrischen Abschirmung durch den Reaktor oder Wärmeaustauscher selbst nicht auf elektrolytischem Wege aufgebracht werden können. Auch bei der stromlosen Metallisierung hat sich herausgestellt, daß eine sichere Beschichtung nicht möglich ist, da die üblicherweise verwendeten Metallisierungsbäder auf unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeit der Metallisierungsflüssigkeit an den zu beschichtenden Oberflächen sehr empfindlich reagieren. Unter diesen Bedingungen werden unter anderem solche Oberflächenbereiche stromlos metallisiert, an denen die Metallisierungsflüssigkeit langsam vorbeiströmt, während Oberflächenbereiche, an denen die Flüssigkeit mit hoher Geschwindigkeit vorbeiströmt, nicht mit Metall überzogen werden.

Nachteilig bei den bekannten Verfahren ist auch, daß in der Praxis erhebliche Schwierigkeiten beim Zusammenbau der stapelförmigen Reaktoren zu überwinden sind und beim Einhausen der Mikrobauteile auftreten. Diese Schwierigkeiten sind auf Undichtigkeiten beim Fügen und auf Materialverzug bei thermischer Belastung zurückzuführen. Je mehr Fügenähte ein Bauteil aufweist, desto höher ist das Risiko von Undichtigkeiten, so daß in der Regel mit einem hohen Ausschuß bei der Herstellung der Reaktoren gerechnet werden muß, wenn diese Technik angewendet wird.

Der vorliegenden Erfindung liegt von daher das Problem zugrunde, Mikrobauteile mit Strömungskanälen in mindestens einer Ebene, insbesondere chemische Mikroreaktoren, Wärmeaustauscher, Mischer und Verdampfer, herzustellen, die für eine Vielzahl von unterschiedlichen Anwendungen in der chemischen Reaktionstechnik, zum Wärmeaustausch, zum Mischen von Stoffen oder zum Verdampfen von Flüssigkeiten geeignet sind. Insbesondere soll es möglich sein, für verschiedene Anwendungen des Mikrobauteils unterschiedliche Beschichtungen auf die Kanaloberflächen aufzubringen. Ferner soll das Herstellverfahren möglichst preiswert und schnell durchführbar sein, ohne daß hohe Ausfallraten beim Fertigen der Mikrobauteile entstehen. Derartige Mikroreaktoren, Wärmeaustauscher, Mischer und Verdampfer sollen auch in großen Stückzahlen einfach und kostengünstig herstellbar sein.

Gelöst wird dieses Problem durch das Verfahren nach Anspruch 1. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren dient zum Herstellen von Mikrobauteilen mit Strömungskanälen in mindestens einer Ebene, insbesondere von chemischen Mikroreaktoren, Wärmeaustauschern, Mischern und Verdampfern. Die Strömungskanäle weisen vorzugsweise Abmessungen von wenigen Mikrometern bis zu einigen Millimetern auf.

Die chemischen Mikroreaktoren werden vorzugsweise in der chemischen Industrie unter anderem für Synthesereaktionen und auf anderen Gebieten, beispielsweise als Wasserstoffquellen zur Energieumwandlung (Brennstoffzellen), eingesetzt.

Als chemische Mikroreaktoren werden Vorrichtungen mit Strömungskanälen in mindestens einer Reaktorlage verstanden, die neben den eigentlichen Reaktionszonen gegebenenfalls auch Hilfszonen aufweisen, die zum Mischen, Dosieren, Heizen, Kühlen oder Analysieren der Ausgangsstoffe, Zwischenprodukte oder Endprodukte dienen. Jede Zone ist durch einen an die jeweiligen Anforderungen angepaßten Aufbau charakterisiert. Während Heiz- und Kühlzonen entweder als Wärmeaustauscher oder als mit elektrischen Widerstandsheizungen bzw. elektrischen Kühlelementen ausgerüstete Reaktorabteile ausgebildet sind, weisen Analysenzonen angepaßte Sensoren auf. Dosierzonen enthalten beispielsweise Mikroventile und Mischzonen, beispielsweise Kanäle mit geeignet geformten Einbauten zur Verwirbelung

der zusammengeführten Fluide.

In den Mikroreaktoren, Wärmeaustauschern, Mischern und Verdampfern sind Strömungskanäle in mindestens einer Ebene enthalten. Die Strömungskanäle in den einzelnen Ebenen können teilweise auch miteinander verbunden sein.

Zur nachfolgenden Erläuterung des Verfahrens wird auf die Fig. 1 und 2 verwiesen. Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung des Ablaufes für das Herstellverfahren in einer ersten Ausführungsform;

Fig. 2 eine schematische Darstellung des Ablaufes für das Herstellverfahren in einer zweiten Ausführungsform.

In der ersten Ausführungsform der Erfindung (Fig. 1) wird zur Herstellung der mehrlagigen Mikrobauteile zuerst eine erste Metallschicht 1 hergestellt (Verfahrensschritt A). Diese Metallschicht kann mit einem galvanotechnischen oder physikalischen Metallabscheidungsverfahren entweder auf einem Träger 2 gebildet werden, beispielsweise auf einer Kunststoffplatte oder einer Metallplatte, oder es kann eine freitragende Folie hergestellt werden. Derartige Folien sind aus der Leiterplattentechnik bekannt. Zur Beschichtung mit einem physikalischen Metallabscheidungsverfahren können alle üblichen Vakuumverfahren eingesetzt werden, nämlich das CVD-(chemical vapour deposition), PECVD-(plasma enhanced chemical vapour deposition), Aufdampf- und Sputterverfahren. Vorzugsweise wird diese Metallschicht durch elektrolytische Metallabscheidung gebildet. Sie besteht üblicherweise aus Kupfer, Nickel, Kobalt, Zink, Zinn, Chrom, Eisen (Stahl, Edelstahl), Aluminium oder Legierungen dieser Metalle untereinander oder mit anderen Elementen, beispielsweise Phosphor oder Bor. Sie kann grundsätzlich aber auch aus einem anderen Metall bestehen. Zur elektrolytischen Metallabscheidung, bei der eine äußere Stromquelle zur Metallabscheidung benötigt wird, ist zuerst die Abscheidung einer elektrisch leitfähigen Startschicht erforderlich. Diese kann beispielsweise durch stromlose Metallabscheidung nach einer vorherigen Aktivierung der nichtkatalytischen Oberfläche mit Palladiumkeimen gebildet werden. Die Dicke der Metallschicht 1 beträgt vorzugsweise mindestens 0,1 µm, um eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit für nachfolgende Herstellschritte zu gewährleisten. Üblich ist eine Dicke von 5 µm bis 1 mm.

Anschließend wird die erste Metallschicht oder Metallfolie in einer ersten Verfahrensvariante an mindestens einer der beiden Oberflächen mit einer photoempfindlichen Schicht 3 überzogen (Verfahrensschritt B). Die Dicke dieser Schicht ist von der Höhe der später zu bildenden Strömungskanäle bestimmt. Üblicherweise werden hierzu aus der Leiterplattentechnik, der Mikrosystemtechnik und von den Chip-Herstellungstechniken bekannte Positiv- oder Negativ-Photoresiste eingesetzt. Die gebildete photoempfindliche Schicht wird nach dem Trocknen mit dem Muster der Kanäle beispielsweise durch eine Maske 4 hindurch belichtet (Lichtstrahlen 5; Verfahrensschritt B1) und die darunterliegende Metallschicht oder Metallfolie 1 beim Entwicklungsprozeß anschließend an allen Stellen 6 freigelegt, die den zu bildenden Kanälen nicht entsprechen (Verfahrensschritt B2).

In einer anderen Variante (in der Figur nicht dargestellt) wird mindestens eine Oberfläche der ersten Metallschicht oder Metallfolie 1 mit einer Siebdrucklackschicht an den Stellen auf der Oberfläche, die den zu bildenden Kanälen entsprechen, überzogen.

In einer dritten Verfahrensvariante wird auf mindestens eine Oberfläche der ersten Metallschicht oder Metallfolie 1 eine Folie, vorzugsweise eine Kunststofffolie, auf laminiert, wobei die Folie mit Perforationen an allen Stellen 6 der Oberfläche versehen ist, die den zu bildenden Kanälen nicht entsprechen. Die Verwendung einer derartigen Folie ist dann

vorteilhaft, wenn besonders hohe Strömungskanäle gebildet werden sollen, so daß die Resiststruktur sehr dick sein muß. Daher werden vor allem Folien mit einer Dicke von 50 µm und mehr eingesetzt.

Sowohl bei der Beschichtung mit einem photoempfindlichen Resist und beim anschließenden Belichten und Entwickeln des Resists als auch beim Überziehen mit einer Siebdrucklackschicht oder einer perforierten Folie wird eine Struktur erhalten, bei der die erste Metallschicht oder Metallfolie an allen Stellen mit dem Resist bzw. der Folie bedeckt ist, die den zu bildenden Strömungskanälen entsprechen.

An den freigelegten oder freiliegenden Stellen 6 der ersten Metallschicht oder Metallfolie 1 wird dann eine zweite Metallschicht 7 abgeschieden (Verfahrensschritt C1). Typischerweise wird hierzu ein galvanotechnisches Verfahren eingesetzt, vorzugsweise ein elektrolytisches Metallabscheidungsverfahren, bei dem eine äußere Stromquelle zur Metallabscheidung verwendet wird. Selbstverständlich kann die zweite Metallschicht aber auch durch stromlose Metallisierung hergestellt werden. Wird eine selektive Abscheidung der zweiten Metallschicht ausschließlich an den freigelegten oder freiliegenden Stellen 6 der ersten Metallschicht oder Metallfolie 1, nicht aber auf der Siebdrucklackschicht, der photoempfindlichen Schicht oder der perforierten Folie 3 gewünscht, so muß bei Anwendung des stromlosen Verfahrens separat dafür gesorgt werden, daß die zweite Metallschicht 7 nur auf der ersten Metallschicht oder der Metallfolie gebildet wird, beispielsweise durch Anlegen eines negativen elektrischen Potentials an die erste Metallschicht oder die Metallfolie während der Abscheidung des zweiten Metalls. Wird dagegen ein elektrolytisches Metallabscheidungsverfahren gewählt, scheidet sich dieses Metall automatisch selektiv nur auf den freiliegenden Stellen der ersten Metallschicht oder Metallfolie ab. Das Metall der zweiten Metallschicht kann mit dem Metall der ersten Metallschicht oder Metallfolie identisch sein. Zur Bildung der zweiten Metallschicht kann auch ein anderes Metall aufgebracht werden. In dem fertigen Mikroreaktor, Wärmeaustauscher, Mischer oder Verdampfer bildet die zweite Metallschicht die Wände der Strömungskanäle. Daher muß diese Metallschicht eine Dicke aufweisen, die der Höhe der Strömungskanäle entspricht. Vorzugsweise sollte die zweite Metallschicht ebenso dick sein wie die Siebdrucklackschicht, die photoempfindliche Schicht oder die perforierte Folie.

Vor der Bildung weiterer Kanalebenen oder eines Abschlußsegments zum Verschließen der Strömungskanäle kann die erste gebildete Kanalebene – falls erforderlich – durch eine mechanische oder andere Oberflächenbehandlung eingeebnet werden, beispielsweise durch Mikrofräsen oder Polieren.

Zur Bildung der zweiten und weiterer Kanalebenen wird die vorstehend beschriebene Verfahrensfolge A bis C mehrmals nacheinander durchgeführt. Das bedeutet, daß anschließend in einem Verfahrensschritt A' wieder eine weitere erste Metallschicht 1' auf die Oberfläche der Photoresistschicht, Siebdruckresistschicht oder auf der perforierten Folie 3 und auf die zweite Metallschicht 7 aufgebracht wird. Diese weitere erste Metallschicht 1' stellt ebenso wie die entsprechende Metallschicht oder Metallfolie 1 in der ersten Ebene eine Grundschrift dar, auf der die einzelnen Strömungskanäle der nächsten Kanalebene gebildet werden. Zur Herstellung dieser Grundmetallschicht in der zweiten Ebene muß ebenso wie zur Bildung der ersten Metallschicht oder Metallfolie 1 in der ersten Kanalebene zunächst eine dünne leitfähige Startschicht aus Metall abgeschieden werden, wenn diese erste Metallschicht elektrolytisch abgeschieden wird. Falls diese Startschicht auf stromlosem Wege gebildet

wird, muß zunächst eine für die stromlose Metallabscheidung katalytische Schicht abgeschieden werden. Hierzu eignen sich beispielsweise Palladiumkolloide. Diese werden eingesetzt, um die elektrisch nichtleitenden Oberflächen für die Abscheidung der dünnen leitfähigen Startschicht vorzubereiten, die die Grundlage für eine elektrolytisch abgeschiedene Metallschicht bildet. Die zweite Grundschrift kann auch mit einem physikalischen Metallabscheidungsverfahren gebildet werden, beispielsweise durch Sputtern.

Nach der Bildung dieser zweiten Grundschrift 1' wird wiederum eine photoempfindliche Schicht, eine strukturierte Siebdrucklackschicht oder perforierte Folie aufgebracht. Die photoempfindliche Schicht, Siebdrucklackschicht bzw. perforierte Folie wird danach getrocknet. Die photoempfindliche Schicht wird anschließend mit dem Bild der Strömungskanäle belichtet und entwickelt. Die Siebdrucklack- bzw. die Folienstruktur weist ebenfalls das Abbild der Strömungskanäle auf. Im Anschluß daran wird wiederum das zweite Metall auf den freiliegenden Metalloberflächen gebildet. Anschließend werden weitere Ebenen in der beschriebenen Weise aufgebracht.

Nach der Fertigstellung der einzelnen Ebenen wird die oberste Reaktor- oder Wärmeaustauscherebene durch eine letzte Metallschicht abgedeckt, um die oberste Kanalebene zu schließen. Diese Metallschicht wird auch als Abschlußsegment bezeichnet. Gegebenenfalls können abschließend Frontplatten an den beiden Stirnflächen des Reaktors, Wärmeaustauschers, Mischers oder Verdampfers vorgesehen werden, die beispielsweise miteinander verschraubt werden, um die beim Durchfluß auftretenden Kräfte aufzunehmen.

Falls ein Mikrobauteil mit nur einer Strömungskanalebene hergestellt wird, wird im Anschluß an die vorgenannte Verfahrensfolge mit den Schritten A bis C, mit der eine Strömungskanalebene gebildet wird, der Verfahrensschritt A zum Bilden eines Abschlußsegments für die Strömungskanäle durchgeführt. In diesem Fall stellt die auf die Bildung der ersten Kanalebene nachfolgend aufgebrachte Metallschicht 1' das Abschlußsegment dar.

Nach der Fertigstellung des Mikrobauteils mit einer oder mehreren Strömungskanalebenen wird der Photoresist, Siebdruckresist oder die perforierte Folie aus den bei der Metallisierung freigehaltenen Strömungskanälen entfernt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die einzelnen Mikrobauteilebenen also im Gegensatz zu den bekannten Verfahren auf sequentiellm Wege hergestellt. Damit entfällt der Nachteil, daß die einzelnen Ebenen nach deren separater Herstellung miteinander und mit dem Abschlußsegment in einem Fügeverfahren verbunden werden müssen. Zum anderen können keine Undichtigkeiten im fertiggestellten Mikrobauteil durch ein mangelhaftes Fügeverfahren auftreten. Außerdem können als Werkstoffe grundsätzlich alle mittels galvanotechnischer Verfahren abscheidbare Metalle eingesetzt werden. Für die Herstellung der Strömungskanalwände können beispielsweise Kupfer, Nickel, Kobalt, Zink, Zinn, Chrom und Eisen sowie deren Legierungen eingesetzt werden. Für die funktionellen Schichten eignen sich insbesondere Edelmetalle, wie Platin, Gold, Silber, Ruthenium und Palladium. Bei Anwendung der bekannten Herstellverfahren werden die zunächst separat hergestellten Einzellagen durch Diffusionsschweißen oder Löten nachträglich miteinander verbunden. Dies setzt jedoch voraus, daß auch Materialien eingesetzt werden, die diffusions-schweiß- oder lötlbar sind. Außerdem stellt sich bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Mikrobauteile im Gegensatz zu den nach den bekannten Verfahren hergestellten Bauteilen kein Materialverzug ein. Ein derartiger nachteiliger Effekt ist beim Fügen der herkömmlichen Mikrobauteile durch die große Wärmeeinwirkung meist nicht zu vermei-

den. Weiterhin besteht ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, daß keine besonderen Maßnahmen ergriffen werden müssen, um eine gute Haftung zwischen der zweiten und weiterer Grundschichten 1' (bzw. 1'', 1''', ...) und der Photoresistschicht, Siebdruckresistschicht oder der perforierten Folie zu gewährleisten.

Vorteilhaft ist auch, daß bereits im Zuge der Bildung der einzelnen Ebenen funktionelle, beispielsweise katalytische, Schichten auf die Strömungskanalwände aufgebracht werden können. Die funktionellen Schichten könnten zwar grundsätzlich auch nach der Herstellung des Mikrobauteils erzeugt werden. Im Falle der gefügten Bauteile stören jedoch die Lötverbindungen zwischen den einzelnen Kanalebenen, da diese die stromlos arbeitenden Metallisierungsbäder zur Herstellung der funktionellen Schichten deaktivieren können. Außerdem kann ein Metallisierungsverfahren unter Verwendung einer äußeren Stromquelle zum Aufbringen dieser Schichten nicht eingesetzt werden, nachdem der Reaktor fertiggestellt ist.

Zur Herstellung der funktionellen Schichten wird nach Durchführung von Verfahrensschritt C1 in einem zusätzlichen Verfahrensschritt C2 (Fig. 1) eine dritte Metallschicht 8 durch elektrolytische oder stromlose Metallabscheidung oder mit einem physikalischen Metallabscheidungsverfahren, beispielsweise einem Sputter-, Aufdampf-, CVD- oder PECVD-Verfahren, gebildet. Alternativ können auch Molekülschichten, die spezifische katalytische Eigenschaften aufweisen, chemisorbiert oder adsorbiert oder auch Kunststoffschichten oder Keramikschichten gebildet werden. Die Keramikschichten sind insbesondere dann vorteilhaft, wenn eine große Oberfläche an den Strömungskanalwänden erzeugt werden soll. Für diesen Zweck werden poröse Keramikschichten gebildet, beispielsweise Oxidschichten durch Aufputtern. Besonders gut geeignet ist auch eine aufgedampfte Aluminiumschicht, die nachträglich durch Eloxieren oder Behandlung beispielsweise mit Salpetersäure zu einer Aluminiumoxidschicht umgewandelt werden kann. Eine derartige Schicht kann als Träger für Katalysatoren dienen, mit denen diese Schicht imprägnierbar ist.

Schicht 8 kann ihrerseits auch aus verschiedenen Schichten aufgebaut sein. Diese Schichten können auch als trägerfixierte Katalysatoren dienen. Hierzu werden die Oberflächen der Siebdrucklackschicht, der photoempfindlichen Schicht oder der perforierten Folie und der zweiten Metallschicht zunächst gereinigt. Danach können die gereinigten Oberflächen mit einer Aktivierungslösung in Kontakt gebracht werden, beispielsweise einer Palladiumkolloidlösung, die für die nachfolgende stromlose Metallabscheidung katalytisch wirkt, um auf den nicht-katalytischen Oberflächen der Siebdrucklackschicht, photoempfindlichen Schicht oder der perforierten Folie stromlos Metall abscheiden zu können. Die Schicht 8 kann auch selektiv ausschließlich auf die Siebdrucklackschicht, die photoempfindliche Schicht oder die perforierte Folie durch geeignete Maskenprozesse aufgebracht werden, um zu verhindern, daß auf die Metallschicht 7 niedergeschlagene Schichten 8 die Haftfestigkeit von nachfolgend auf die Schicht 7 aufgetragene Metallschichten beeinträchtigt.

Derartige Aktivierungslösungen sind an sich bekannt. Üblicherweise werden diese durch Vermischen von Palladiumchlorid, Zinn(II)-chlorid und Salzsäure oder von Palladiumsulfat, einem Aminopyridin und Lauge oder von Palladiumsulfat, einem organischen Schutzkolloid, wie Polyvinylpyrrolidon, und Natriumhypophosphit gebildet. Anschließend werden die aktivierten Oberflächen mit einer Metallisierungslösung in Kontakt gebracht, beispielsweise einer sauren Palladiumionen enthaltenden Lösung. Eine für diesen Zweck gut einsetzbare Palladinierlösung enthält zusätz-

lich ein Oxidationsmittel, beispielsweise Natriumperoxodisulfat. Alternativ kann beispielsweise auch eine Korrosionsschutzschicht aus einer Nickel/Phosphor-Legierung abgeschieden werden. Hierzu stehen kommerzielle Bäder zur Verfügung, in denen neben einem Nickelsalz Carbonsäuren als Komplexbildner für Nickelionen und zusätzlich Natriumhypophosphit als Reduktionsmittel enthalten sind.

In einer weiteren Verfahrensvariante (Fig. 2) wird die zweite Metallschicht 7 in Abwandlung zum zuvor beschriebenen Verfahren in einer Reaktor-, Wärmeaustauscher-, Mischer- oder Verdampferstufe gemäß Verfahrensschritt C und die erste Metallschicht 1' in der darauffolgenden Ebene bzw. die als Abschlußsegment dienende erste Metallschicht 1' gemäß Verfahrensschritt A' in einem einzigen kombinierten Verfahrensschritt gebildet. Damit entfällt ein separater Verfahrensschritt. Die Metalle der ersten und der zweiten Metallschicht sind vorzugsweise identisch.

An die Bildung der kombinierten Schicht 7, 1' gemäß Verfahrensschritt C + A', die gleichzeitig die Grundschicht für die nächstfolgende Kanalebene darstellt, schließt sich das vorstehend beschriebene Verfahren zur Bildung der nächsten Ebene an. Anschließend wird die Oberfläche zunächst mittels eines Siebdrucklackes, einer photoempfindlichen Schicht oder einer perforierten Folie strukturiert und danach eine weitere Metallage gemäß den Verfahrensschritten C und A' aufgebracht. Die in Fig. 2 angegebenen Bezugsziffern entsprechen im übrigen denen in Fig. 1.

Auch in diesem Falle dient die Metallschicht 1' als Abschlußsegment, an deren Bildung sich keine weiteren Verfahrensschritte anschließen, wenn nur eine Strömungskanalebene gebildet werden soll.

Auch bei der Herstellung von Mikrobauteilen nach diesem Verfahrensschema werden funktionelle Schichten 8 abgeschieden. Diese werden auf die Resistoberflächen aufgebracht (Verfahrensschritt B3 in Fig. 2). Hierzu werden dieselben Verfahrenstechniken eingesetzt wie bei der zuerst beschriebenen Verfahrensvariante gemäß Fig. 1.

Weiterhin können weitere Metallschichten abgeschieden werden, sofern spezifische Anforderungen des jeweiligen Anwendungsfalles dies erfordern. So lassen sich beispielsweise besonders verschleißbeständige Schichten gegen Korrosion und Abrasion, beispielsweise aus Chrom, einer Nickel/Phosphor-Legierung oder Palladium abscheiden, oder Oberflächen aus katalytisch aktivem Metall (Platin, Palladium) elektrolytisch oder stromlos bilden. Auch magnetische Schichten, beispielsweise aus einer ferromagnetischen Nickel/Kobalt-Legierung können für bestimmte Anwendungen, wie beispielsweise für den Einsatz von Magnetventilen als Aktoren, notwendig sein. Weiterhin kann die Oberflächenstruktur auch durch chemische oder elektrolytische Ätztechniken aufgeraut oder geglättet werden.

Nachdem die gewünschte Anzahl von Kanalebenen gebildet worden ist, wird die Siebdrucklackschicht, photoempfindliche Schicht oder perforierte Folie in einem weiteren Verfahrensschritt D entfernt. Hierzu kann die erzeugte Struktur beispielsweise mit einem Lösungsmittel für die Siebdrucklackschicht, die photoempfindliche Schicht oder die perforierte Folie unter gleichzeitiger Einwirkung von Ultraschall und Wärme in Kontakt gebracht werden. Das Lösungsmittel enthält vorzugsweise ein Netzmittel mit einer niedrigen Oberflächenspannung. Die Wahl des Lösungsmittels richtet sich nach der Art des aufzulösenden Kunststoffmaterials (Siebdrucklack, photoempfindliche Schicht, perforierte Folie). Für Polymethylmethacrylat als Kunststoffmaterial sind beispielsweise Aceton, Chloroform, Butanon, 1,4-Dioxan und N,N-Dimethylformamid und deren Gemische und für Photoresiste N-Methylpyrrolidon, Trichlorethan, Dimethylsulfoxid und Methylchlorid und deren Ge-

mische geeignet. Außerdem können wäßrige alkalische Systeme mit geeigneten Cosolventien eingesetzt werden.

Alternativ kann die Siebdrucklackschicht, photoempfindliche Schicht oder perforierte Folie auch durch Pyrolyse entfernt werden. Hierzu wird die gebildete Mikrobauteilstruktur in einen Ofen überführt und der Siebdrucklack, die photoempfindliche Schicht oder die perforierte Folie thermisch zersetzt. Eventuelle Reste des zersetzten organischen Materials können anschließend in einem Lösungsmittel entfernt werden, wiederum vorzugsweise unter Einwirkung von Ultraschall und in Gegenwart eines geeigneten Netzmittels.

In einer weiteren Verfahrensvariante kann der Kunststoff auch mit einem Plasmaverfahren entfernt werden. Hierzu wird die fertiggestellte Mikrobauteilstruktur in eine Glimmentladungszone eines Plasmareaktors gebracht.

In einer noch weiteren Verfahrensalternative kann die Siebdrucklackschicht, photoempfindliche Schicht oder perforierte Folie gemäß Verfahrensschritt D mit überkritischen Flüssigkeiten entfernt werden. Hierzu wird die Mikrobauteilstruktur unter geeigneten Druck- und Temperaturverhältnissen, beispielsweise in einem Autoklaven, mit Kohlendioxid, Ethylen, Propan, Ammoniak, Distickstoffdioxid, Wasser, Toluol, Stickstoffheterocyclen oder anderen Stoffen, die sich in überkritischem Zustand befinden, in Kontakt gebracht. Gut geeignet sind solche überkritischen Flüssigkeiten, die bereits nahe Raumtemperatur in den überkritischen Zustand überführbar sind. Eine gut geeignete überkritische Flüssigkeit ist Kohlendioxid. Die hierfür geeigneten Bedingungen sind $T \approx 40^\circ\text{C}$ und $P = 80 \cdot 10^5$ bis $200 \cdot 10^5$ hPa ($\Delta 80$ bis 200 Bar).

Nach Fertigstellung der Reaktor-, Wärmeaustauscher-, Mischer- oder Verdampferstruktur werden die erforderlichen Fluidverbindungen zu externen Bauteilen, beispielsweise zu Pumpen und Behältern, gebildet.

Zur weiteren Erläuterung der Erfindung werden Mikrobauteilebenen exemplarisch dargestellt. Es zeigen:

Fig. 3 eine schematische Darstellung eines Querschnittes durch einen Wärmeaustauscher;

Fig. 4 eine schematische Darstellung eines Querschnittes von mehreren Kanalebenen in einem Mehrfachnutzen für sechs Durchlaufreaktoren.

In Fig. 3 ist eine Kanallage 10 in einem Wärmeaustauscher dargestellt. Diese Einzellage besteht aus zwei übereinanderliegenden metallischen Schichten (dunkle Fläche) auf jeweiligen Unterlagen (Begrenzungen strichpunktiert angedeutet), die gemäß einem der vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellt worden sind. Beispielsweise können diese beiden metallischen Schichten durch elektrolytische Abscheidung von Kupfer gemäß den Verfahrensschritten A bis C auf der Unterlage erzeugt worden sein. Mehrere dieser Lagen bilden einen Wärmeaustauscher.

In der Lage 10 befinden sich Kanäle 11, durch die beim Betrieb des Wärmeaustauschers ein Fluid (Flüssigkeit oder Gas) geleitet wird. Die Kanäle werden im vorliegenden Fall durch ein photolithographisches Verfahren hergestellt. Diese Kanäle erstrecken sich in der oberen der beiden Schichten und haben eine Breite von etwa $400 \mu\text{m}$ und eine Höhe von etwa $100 \mu\text{m}$. Die Kanäle 11 enden in Anschlußräumen 12', 12'', die zur Verbindung des chemischen Mikroreaktors zu entsprechenden Zu- und Ableitungen für das hindurchzuführende Fluid dienen. Den Wärmeaustauscher durchströmendes Fluid kann im Betrieb beispielsweise über den in der Figur oben dargestellten Anschlußraum 12' in die Kanäle 11 geleitet werden und nach Durchtritt durch die Kanäle den Mikroreaktor durch den in der Figur unten gezeigten Anschlußraum 12'' wieder verlassen.

Mehrere Lagen der gezeigten Art liegen in dem Wärmeaustauscher übereinander. Die an die gezeigte Lage angren-

zenden Lagen darüber und darunter weisen Kanäle auf, die gegenüber den Kanälen der dargestellten Lage um 90° verdreht sind. Damit ergibt sich eine Stapelfolge ...ABA-BAB... , wobei A die Lagen mit der gezeigten Ausrichtung und B die angrenzenden Lagen mit um 90° verdrehter Ausrichtung bedeuten. Dadurch liegen einerseits die Anschlußräume 12' und 12'' der Lagen mit der Bezeichnung A übereinander und andererseits die Anschlußräume 12' und 12'' der Lagen mit der Bezeichnung B übereinander. Die Kanäle in den Lagen mit der Bezeichnung A stehen über die jeweiligen Anschlußräume miteinander in Verbindung. Dasselbe gilt für die Kanäle in der Lage mit der Bezeichnung B. Eine Fluidverbindung zwischen den Strömungskanälen in den beiden Lagentypen A und B besteht nicht. Dadurch ist es möglich, zwei Fluide unabhängig voneinander durch den Wärmeaustauscher hindurchzuleiten, beispielsweise eine heiße und eine kalte Flüssigkeit. Im Betrieb wird die heiße Flüssigkeit im Wärmeaustauscher durch die kalte abgekühlt und die kalte durch die heiße aufgewärmt.

Zur gas- und flüssigkeitsdichten Verbindung der Anschlußräume 12', 12'', 12''', 12'''' mit entsprechenden Zu- und Ableitungen sind beispielsweise Schraubverbindungen vorgesehen. Die die Anschlußräume begrenzenden Kanalebenenbereiche 13 dienen als Stützen für die Schraubverbindungen und werden hierzu so bearbeitet, daß von der jeweiligen Stirnfläche des Reaktors aus gesehen kreisrunde Vorsprünge mit Außengewinden entstehen, so daß Zu- und Ableitungsrohre an diese Stützen beispielsweise mit Überwurfmuttern gas- und flüssigkeitsdicht angeschlossen werden können. Die Zu- und Ableitungen stehen mit den nach außen offenen Anschlußräumen 12', 12'', 12''', 12'''' in Verbindung. Selbstverständlich können die Anschlüsse zu den Zu- bzw. Ableitungsrohren auch durch Schweiß- oder Lötverbindungen hergestellt werden. In diesem Falle ist jedoch wiederum zu berücksichtigen, daß beim Fügen wärmeempfindliche funktionelle Schichten in den Wärmeaustauscherkanälen beschädigt oder gar zerstört werden könnten. Daher ist ein mechanisches Verfahren zum Herstellen der Anschlüsse vorzuziehen.

Ein erfindungsgemäßes Mikrobauteil weist typischerweise äußere Seitenlängen auf, die im Bereich von einem bis zu einigen Zentimetern liegen. Die Anschlußräume 12', 12'', 12''', 12'''' der in Fig. 3 dargestellten Lage 10 weist im vorliegenden Fall Seitenlängen von jeweils 1 cm auf.

Selbstverständlich können die Lagen auch Kanäle mit anders gestalteter Form aufweisen, beispielsweise für Anlagen im Gegenstromprinzip, sowie Durchbrechungen zu benachbarten Lagen. Durchbrechungen können durch geeignete Abscheidung von Metall beim Bilden der ersten und der zweiten Metallschicht gebildet werden. Die Durchbrechungen können auch durch chemisches oder elektrochemisches Ätzen der gebildeten ersten und zweiten Metallschicht erzeugt werden.

Auf der metallischen Schicht einer Lage 10 können auch weitere Funktionen vorgesehen werden. Zum einen können sogenannte Aktoren und Sensoren in einen Mikroreaktor integriert werden. Bei den Aktoren handelt es sich um extern oder durch Meßsignale automatisch ansteuerbare Schaltglieder, beispielsweise Ventile, aber auch elektrische Widerstandsheizungen oder nach dem Peltiereffekt funktionierende Kühlelemente. Mikroreaktoren, in denen Aktoren und Sensoren vorgesehen sind, lassen sich bei geeigneter regelungstechnischer Verknüpfung von Aktoren und Sensoren lokal optimieren. Gleichzeitig können die Sensorengänge für die externe Überwachung des Reaktorzustands (wie beispielsweise die Alterung, Vergiftung von Katalysatoren und ähnliche Parameter) verwendet werden.

Für die Aktoren und Sensoren sind gegebenenfalls auch

elektrische Verbindungsleitungen zur Ansteuerung oder zur Erfassung von Meßsignalen auf den Substraten vorzusehen. Für diese Elemente müssen jeweils geeignete Strukturierungselemente beim Photoprozeß berücksichtigt werden.

In das Innere von Mikroreaktoren können beispielsweise auch Mikrochips zur Steuerung von Aktoren und Sensoren integriert werden, indem die Mikrochips gegenüber den metallischen Lagen elektrisch isoliert werden. Hierzu können die Chips beispielsweise auf die Siebdrucklackschicht, photoempfindliche Schicht oder perforierte Folie aufgesetzt werden. Die elektrischen Verbindungen zu entsprechenden Steuer- und Signalleitungen können durch gebondete Drähte oder andere bekannte Verbindungstechniken, wie beispielsweise durch Löten oder Kleben, hergestellt werden.

Ferner können bei der Bildung der Strukturen neben den eigentlichen Reaktionszellen gleichzeitig auch periphere Reaktorkomponenten, wie Zuleitungen, Mischzonen, Heiz- oder Kühlkreisläufe gebildet werden, so daß der Herstelleraufwand verringert wird. Daher sind diese Elemente beim Photostrukturen bereits vorzusehen. Außerdem werden auch die üblicherweise auftretenden Dichtungsprobleme minimiert.

In Fig. 4 ist ein Ensemble von sechs Kanalebenen für mehrere Durchflußreaktoren in einem Mehrfachnutzen dargestellt. Der Nutzen erhält in der Nähe der Ecken sogenannte Tooling-Holes 15, die zur genauen Ausrichtung von Masken zur Erzeugung von Strukturen in aufeinanderfolgenden Lagen dienen.

Gegenüber der Kanallage in Fig. 3 unterscheiden sich die hier gezeigten Lagen dadurch, daß nur Aussparungen für Anschlußräume 12', 12'' auf zwei einander gegenüberliegenden Seiten der Lagen vorgesehen sind, während im Falle der Lage von Fig. 3 auch um 90° verdreht angeordnete Aussparungen vorhanden sind.

Um die Herstellung der Reaktoren besonders wirtschaftlich zu gestalten, werden die Einzelelemente der Reaktoren in diesem Fall in einem Mehrfachnutzen gleichzeitig hergestellt. Die Einzelreaktoren werden anschließend längs der gestrichelten Linien 14 voneinander getrennt.

Patentsprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Mikrobauteilen mit Strömungskanälen in mindestens einer Ebene, insbesondere von chemischen Mikroreaktoren, Wärmeaustauschern, Mischern und Verdampfern, mit folgenden Verfahrensschritten:

- A. Herstellen einer ersten Metallschicht oder einer Metallfolie;
- B. Überziehen mindestens einer Oberfläche der ersten Metallschicht oder Metallfolie mit einer photoempfindlichen Schicht, Belichten der photoempfindlichen Schicht mit dem Muster der Kanäle und Freilegen der ersten Metallschicht oder Metallfolie an allen Stellen, die den zu bildenden Kanälen nicht entsprechen; oder
- Überziehen mindestens einer Oberfläche der ersten Metallschicht oder Metallfolie mit einer Siebdrucklackschicht an den Stellen auf der Oberfläche, die den zu bildenden Kanälen entsprechen; oder
- Auflaminieren einer perforierten Folie auf mindestens einer Oberfläche der ersten Metallschicht oder Metallfolie, wobei die Perforationen der Folie an allen Stellen der Oberfläche vorgesehen sind, die den zu bildenden Kanälen nicht entsprechen;
- C. Abscheiden einer zweiten Metallschicht an

den freigelegten oder freiliegenden Stellen der ersten Metallschicht oder Metallfolie,

dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensfolge A bis C zum Bilden der mehreren Ebenen mehrmals nacheinander durchgeführt wird und/oder sich an die Verfahrensfolge A bis C der Verfahrensschritt A zum Bilden eines Abschlußsegments für die Strömungskanäle anschließt und

D. daß die Siebdrucklackschicht, die photoempfindliche Schicht oder die perforierte Folie erst nach dem Bilden der Ebenen entfernt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf der ersten Metallschicht oder der Metallfolie und der Siebdrucklackschicht, photoempfindlichen Schicht oder perforierten Folie nach Durchführung des Verfahrensschrittes B oder auf der zweiten Metallschicht und auf der Siebdrucklackschicht, photoempfindlichen Schicht oder perforierten Folie nach Durchführung von Verfahrensschritt C eine dritte Metallschicht, eine Molekülschicht, eine Kunststoffschicht oder eine Keramikschicht gebildet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Metallschicht in einer Ebene gemäß Verfahrensschritt C und die erste Metallschicht in der darauffolgenden Ebene gemäß Verfahrensschritt A in einem einzigen Verfahrensschritt gebildet werden, wobei die Metalle der ersten Metallschicht und der zweiten Metallschicht identisch sind.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Verfahrensschritt B und dem Verfahrensschritt C eine dritte Metallschicht, eine Molekülschicht, eine Kunststoffschicht oder eine Keramikschicht auf die Siebdrucklackschicht, photoempfindliche Schicht oder perforierte Folie aufgebracht wird.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Siebdrucklackschicht, photoempfindliche Schicht oder perforierte Folie gemäß Verfahrensschritt D mit einem Lösungsmittel unter Einwirkung von Ultraschall entfernt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Siebdrucklackschicht, photoempfindliche Schicht oder perforierte Folie gemäß Verfahrensschritt D durch Pyrolyse entfernt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Siebdrucklackschicht, photoempfindliche Schicht oder perforierte Folie gemäß Verfahrensschritt D durch ein Plasmaverfahren entfernt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Siebdrucklackschicht, photoempfindliche Schicht oder perforierte Folie gemäß Verfahrensschritt D mit überkritischen Flüssigkeiten entfernt wird.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Metallschicht oder die Metallfolie und die zweite Metallschicht durch elektrolytische Metallabscheidung gebildet werden.

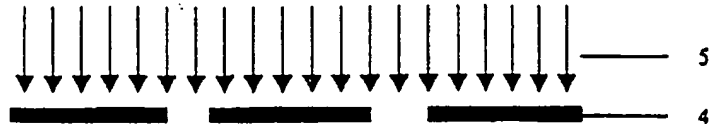
Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

SCHRITT A



SCHRITT B



B1



B2



SCHRITT C

C1



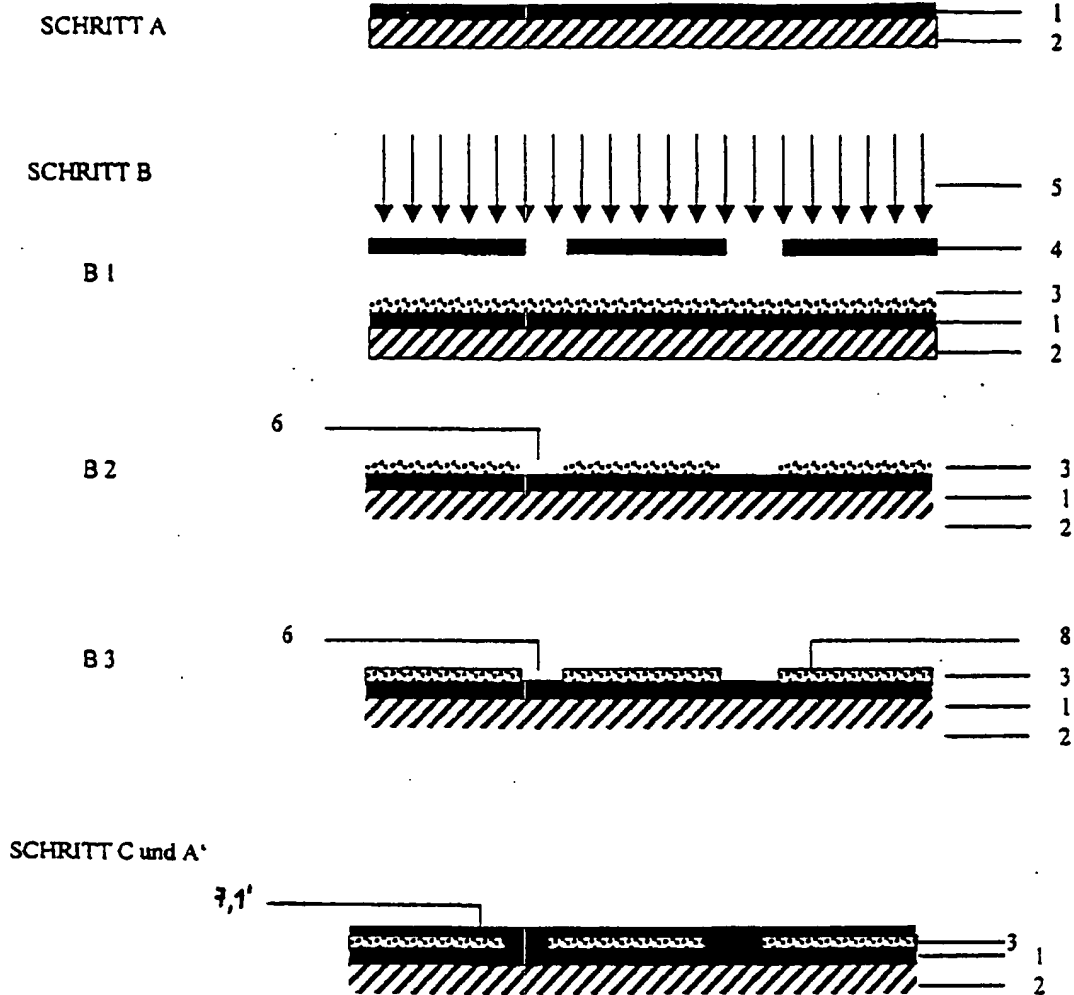
C2



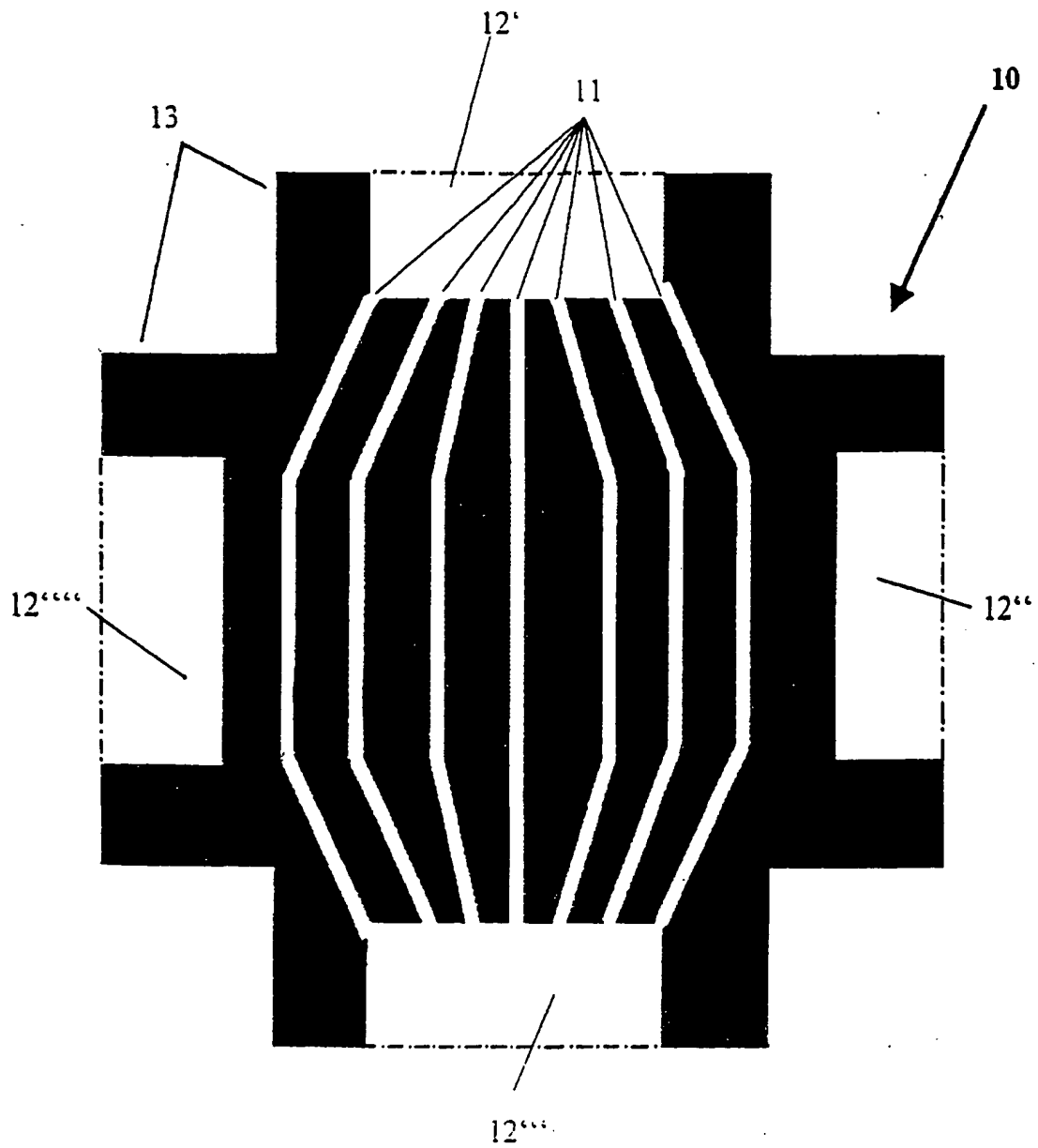
SCHRITT A'



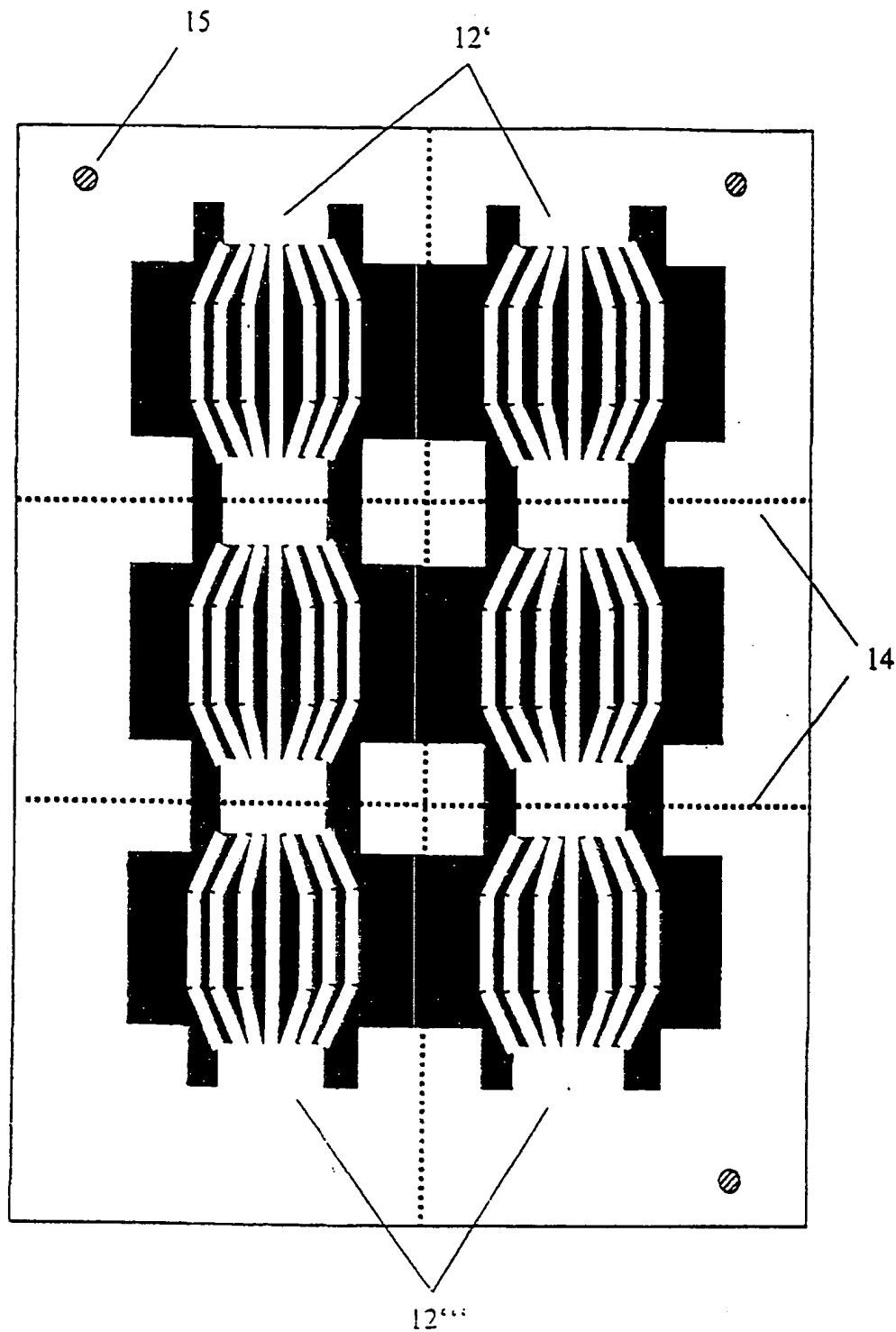
Figur 1



Figur 2



Figur 3



Figur 4

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.